

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-148809

(43) Date of publication of application : 22.05.2002

(51) Int.Cl.

G03F 7/095

G03F 7/38

H01L 21/027

(21) Application number : 2000-346331 (71) Applicant : VICTOR CO OF JAPAN LTD

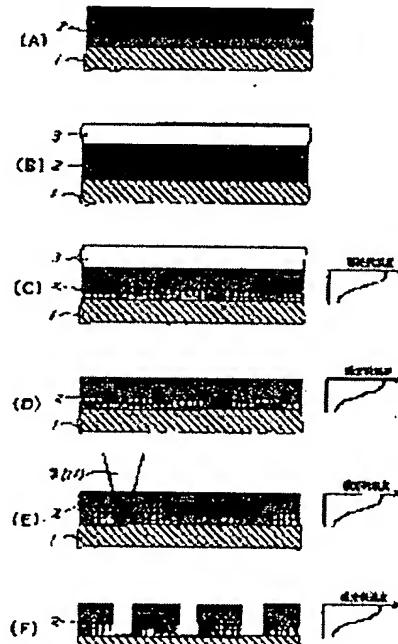
(22) Date of filing : 14.11.2000 (72) Inventor : DAIKO TAKASHI

(54) METHOD FOR PRODUCING RESIST SUBSTRATE AND RESIST SUBSTRATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a resist substrate having enhanced resolution and accurately forming a fine pattern by uniformly imparting a concentration gradient to a photosensitive agent in a resist film.

SOLUTION: The method for producing the resist substrate comprises a first step for applying photosensitive resist 2 to a substrate 1, a second step for laminating a water-soluble polymer 3 on the photosensitive resist 2, a third step for baking the substrate 1 with the photosensitive resist 2 and the water-soluble polymer 3 laminated thereon and a fourth step for removing the water-soluble polymer 3. A concentration gradient is imparted to a photosensitive agent in the photosensitive resist 2 in the thickness direction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection}

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-148809

(P2002-148809A)

(43)公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl.
 G 0 3 F 7/095
 7/38
 H 0 1 L 21/027

識別記号
 5 0 1
 5 0 1

F I
 G 0 3 F 7/095
 7/38
 H 0 1 L 21/30

5 0 1 2 H 0 2 5
 5 0 1 2 H 0 9 6
 5 6 5 5 F 0 4 6
 5 7 3

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-346331(P2000-346331)
 (22)出願日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

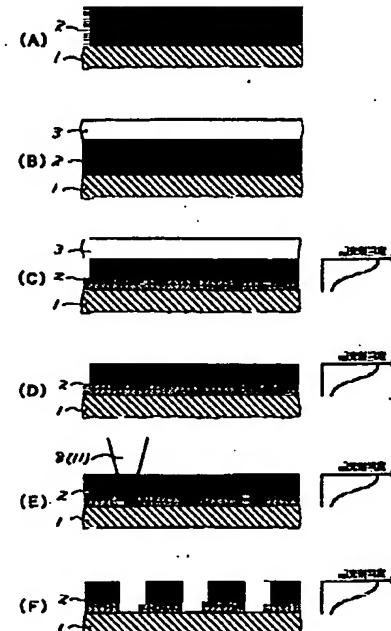
(71)出願人 000004329
 日本ピクター株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地
 (72)発明者 大胡 高志
 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内
 F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AB20 AC08
 AD03 BJ10 DA03 DA09 DA15
 DA36 EA10
 2H096 AA25 BA09 BA20 CA20 DA01
 EA04 GA08
 5F046 AA28 JA22

(54)【発明の名称】 レジスト基板の製造方法及びレジスト基板

(57)【要約】

【課題】 レジスト膜中の感光剤に濃度勾配を均一に形成させることで解像度を高め、微細なパターンを精度良く形成させるレジスト基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1に感光性レジスト2を塗布する第一の工程と、前記感光性レジスト2の上に水溶性ポリマー3を積層する第二の工程と、前記感光性レジスト2と水溶性ポリマー3が積層された基板1をベーリングする第三の工程と、前記水溶性ポリマー3を除去する第四の工程となり、前記感光性レジスト2の感光剤に厚み方向の濃度勾配を持たせることを特徴とする。



(2) 002-148809 (P 2002-148809A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板に感光性レジストを塗布する第一の工程と、前記感光性レジストの上に水溶性ポリマーを積層する第二の工程と、前記感光性レジストと水溶性ポリマーが積層された基板をベーキングする第三の工程と、前記水溶性ポリマーを除去する第四の工程によりなり、前記感光性レジストの感光剤に厚み方向の濃度勾配を持たせることを特徴とするレジスト基板の製造方法。

【請求項2】前記第三の工程におけるベーキング温度が80°C以上180°C以下であることを特徴とする請求項1記載のレジスト基板の製造方法。

【請求項3】請求項1記載のレジスト基板の製造方法により形成されたことを特徴とするレジスト基板。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路や液晶素子あるいは光ディスクのマスタリングプロセス等において用いられるレジスト基板の製造方法及びレジスト基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路や液晶素子等のパターン形成には、被加工基板上に塗布された感光性樹脂（レジスト）を光、電子線あるいはX線で露光し、現像によりレジストパターンを形成した後、そのレジストパターンに従って被加工基板をエッチングするいわゆるリソグラフィー技術が用いられている。

【0003】ところで、IC、LSI、ULSI等の半導体集積回路は、酸化、CVD、スパッタリング等の薄膜形成工程と、シリコンウェハー等の被加工基板上にフォトレジストを塗布し、フォトマスクを用いた縮小投影ステッパー等により所望のパターンを露光した後、現像、エッチングを行うリソグラフィー工程やイオン注入等の拡散工程を繰り返すことにより製造されている。

【0004】このようなフォトリソグラフィー工程により形成されるフォトレジストパターンの最小图形サイズは、半導体集積回路の高速化、高密度集積化に伴い、ますます微細にしてかつ高精度なパターン形成技術が要求されており、そのレジストパターン形成技術においてもあらゆる可能な改良が追求されている。

【0005】従来技術によるレジストパターン形成プロセスを、図5に示す。図5に示されるように、従来法では、まず被処理基板上にレジストをスピンドル塗布し、溶媒除去、基板との密着性向上を目的として、レジストの種類に応じてアリベークを行う。冷却後、レジストの種類に応じた所定の照射量で所定波長域の電磁波、例えば、紫外線、所定エネルギーの粒子線あるいは電子線を選択的に照射して露光する。その後、場合によっては水によるアリウェット行程を経て、レジストの種類に応じた現像処理を行い、所望のレジストパターンが形成される。ここで、アリウェットとは、純水またはその後の現像

に用いられる現像液によるレジスト表面のウェット処理を意味する。

【0006】一方、光ディスクのマスタリングプロセスにおいては、レンズで集光させたレーザービームをレジストに直接露光、現像することによって、ピットと呼ばれる信号パターンやグループと呼ばれる案内溝を形成している。

【0007】図3は、前者のパターン形成方法であるライン&スペースのパターンを形成する際の露光の状態を示す説明図であり、1は基板、6はレジスト、7はフォトマスク、8はレーザー光であり、併せて光の強度分布も示している。

【0008】この図3に示されるように、ライン&スペースのパターンの形成においては、フォトマスク7を通して露光を行う際に、光の回折や散乱によって遮光されている部分にまで光が回り込んでしまい、そのため、微細なパターンを解像するのが困難であるという難点がある。

【0009】また図4は、後者のパターン形成方法である光ディスクのマスタリングプロセスにおいて、ピット（あるいはグループ）パターンを形成する際のレーザービーム露光の状態を示す説明図であり、11はレーザービーム、9は対物レンズであり、併せてレーザービームスポット内の光の強度分布をも示している。なお図3と共に通する部分には同一の番号を付している。同図(A)は大きなピットの形成を、同図(B)は小さなピットの形成をそれぞれ示している。この図4に示されるように、小さなピットを形成するためにはパワーを下げなければならないが、パワーを下げた場合には、光の強度が不十分となってピットが形成できず、解像不良となってしまう。

【0010】このような従来の問題点に対して、例えば、特開平5-144693号公報、特開平4-347862号公報等により解決する方法が提案されている。その1つの解決方法である特開平5-144693号公報によれば、レジストの解像度を上げるべくレジストの感光剤に膜厚方向の濃度勾配を持たせる、つまり、感光剤濃度がレジスト表面付近が最も高く、基板界面付近が最も低いという状態を作り出す手法が開示されている。このような濃度勾配を形成することによって、レジストの表面側に大きな吸収をもたらすことができ、これによってCEL(Contrast Enhancement Layer)プロセスと同様に、感光による感光剤の分解に基づく透明化が光のコントラストを増強して解像度を高めることができる。ある。

【0011】また、他の解決方法である特開平4-347862号公報によれば、レジストに添加した溶解促進剤の濃度勾配を形成する手法が開示されている。これは、レジスト表面に向かって溶解促進剤の濃度が連続的に減少するような勾配を形成することによって、表面に

(3) 002-148809 (P2002-148809A)

近づくほど現像液に対する溶解速度が低下し、高コントラストのパターンを得るという方法である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述した特開平5-144693号公報および特開平4-347862号公報では、濃度勾配を形成させる方法がいくつか具体的に開示されている。

【0013】まず、特開平5-144693号公報では、感光剤の濃度勾配を形成する方法として、基板に感光剤濃度の低いレジストを塗布した上に、感光剤濃度の高いレジストを塗布する方法が示されている。ところが、この方法では感光剤濃度の高いレジスト液を滴下すると、その滴下した位置から先に塗布してある感光剤濃度の低いレジスト膜の溶解が始まってしまうため、滴下開始位置と終了位置とで溶解時間に差が生じることになる。その結果、基板面内で濃度勾配を均一にすることができないという問題が生じる。

【0014】さらに、マスチリングプロセスの場合は、レジスト膜厚が100nm前後と非常に薄いので、レジスト液もかなり薄めて塗布することになる。このようにした場合、レジスト膜の溶解力も高くなるので、重ね塗りをした場合は先に塗布したレジスト膜はほとんど溶解してしまい、濃度勾配が形成されないという問題もある。

【0015】また特開平5-144693号公報では、レジストを塗布した後その表面をアルカリ現像液で処理する、いわゆる難溶化処理も濃度勾配を形成する方法として示しているが、難溶化処理の場合、表面付近の感光剤濃度が高くなるだけであり、濃度勾配が形成されるとは言い難い。

【0016】一方、特開平4-347862号公報では、レジストを塗布した後高温ペークを行いレジスト表面から溶解促進剤を蒸発させることで濃度勾配を形成するという方法を示しているが、蒸発という現象を利用するため、ペーク温度・時間、室内的温度・湿度等の条件を厳密に管理する必要がある。膜厚が薄い場合は、さらに厳密にする必要がある。さらに、溶解促進剤という特殊な添加物を添加しなければならず、その選択も難しい。

【0017】このように従来のパターン形成方法によれば、レジストに含まれている成分に濃度勾配を形成させる方法には、勾配が不均一、あらゆる膜厚に対応できない等の問題が存在していた。

【0018】そこで、本発明になるレジスト基板の製造方法は、上記問題点について鑑みてなされたものであり、レジスト膜中の感光剤に濃度勾配を均一に形成させることにより解像度を高め、微細なパターンを精度良く形成させること及び精度良く形成された微細なパターンを有するレジスト基板を提供することを目的としている。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明に係る請求項1記載の発明は、基板1に感光性レジスト2を塗布する第一の工程と、前記感光性レジスト2の上に水溶性ポリマー3を積層する第二の工程と、前記感光性レジスト2と水溶性ポリマー3が積層された基板1をベーキングする第三の工程と、前記水溶性ポリマー3を除去する第四の工程となり、前記感光性レジスト2の感光剤に厚み方向の濃度勾配を持たせることを特徴とする。

【0020】本発明に係る請求項2記載の発明は、請求項1記載のレジスト基板の製造方法において、前記第三の工程におけるベーキング温度が80°C以上180°C以下であることを特徴とする。

【0021】本発明に係る請求項3記載の発明は、請求項1記載のレジスト基板の製造方法で形成されたレジスト基板10であることを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施例を添付図面に基づいて説明する。なお、以下に述べる実施例は本発明の好適な具体例であるから、技術的に好ましい種々の限定が付されているが、本発明の範囲は、以下の説明において特に本発明を限定する旨の記載がない限り、これらの態様に限られるものではない。

【0023】以下、本発明の好ましい実施の形態につき図面を参照して説明する。図1は、本発明のレジスト基板の製造方法において、主要部となる感光剤の濃度勾配形成方法を示す説明図、図2は、図1(C)のプロセスにおけるレジスト膜内の様子を示す模式図である。

【0024】まず、従来と同様にシリコン、ガラスあるいは石英等の基板1に、所定の膜厚となるように、溶剤で希釈されたナフトキノンジアジド/ノボラック系のポジ型レジストを塗布し、レジスト膜2を形成する(A)。

【0025】次に、被覆材料として水に溶解させたPVA(ポリビニルアルコール)等の水溶性ポリマー3を、レジスト膜2の上にスピンドルコート法等の方法により塗布する(B)。そして、この状態でプリペークを行うことで、レジスト膜2中の後述する感光剤5が上方へと拡散し、濃度勾配が形成される(C)。その後水洗で水溶性ポリマー3を除去し、再度プリペークを行うことでレジスト膜2中の残留溶媒を除去する(D)。

【0026】以上のようなプロセスによって、レジスト膜2中の前記した後述する感光剤5の濃度が、レジスト膜2の表面側で高く、基板1側で低いという濃度勾配が形成されたレジスト基板10を作製することができる。

【0027】ここで、本実施例による感光剤5の濃度勾配形成のメカニズムについて説明する。図2は、前記した如く図1(C)のプロセスにおけるレジスト膜2内の様子を示す模式図である。なお、説明の都合上、ベース樹脂であるノボラック樹脂は図示していない。

(4) 002-148809 (P2002-148809A)

【0028】本実施例の最大の特徴は、基板1上に所定量のレジストを塗布してレジスト膜2を形成した後、直ちにペーク処理を行わず、残存溶媒4が多量に残っている状態で水溶性ポリマー3を積層する(a)ことにある。このような状態でペークを行うと、溶媒4の蒸発が水溶性ポリマー3によって妨げられるので、溶媒4が残ったままレジスト膜2中の温度が上がることになる。そうすると、レジスト膜2中の感光剤5は、その揮発性により上方に拡散しやすくなる(b)。これは、溶媒4の存在によってノボラック樹脂が膨潤した状態にあるので、感光剤5の自由度が増し、動きやすい状態にあるためである。

【0029】従って、ペーク終了後には、レジスト膜2表面付近の感光剤濃度が高く、基板1側が低いという濃度勾配が形成されることになる(c)。このような濃度勾配を形成することによって、CEL(Contrast Enhancement Layer)プロセス、すなわち、感光による感光剤5の分解に基づく透過率の増加が、光量の増加に対して非線形に増加する特性を有する感光性膜をレジスト膜2上に塗布するプロセスと同様に、光のコントラストを増強して解像度を上げることが可能となり、微細パターンの形成において解像度を高めることができるのである。

【0030】なお、図1(C)のプロセスにおけるペークの温度は、80°Cから180°Cの範囲で行うのが好ましい。80°C以下だと、前記したレジスト膜2中の感光剤5の拡散が十分に起こらないので濃度勾配が形成されず、また180°C以上だと感光剤5が分解してしまうからである。

【0031】また、水溶性ポリマー3の濃度は、1%から70%の範囲であるのが好ましい。1%以下の濃度では、塗布した際にレジスト膜2上ではじかれてしまい均一に塗布できないケースが多発する他、塗布できたとしても溶媒の蒸発を妨げる効果が乏しくなり、感光剤5の濃度勾配の形成が不十分であるという問題点が発生するからである。また、70%以上の濃度だと逆に水溶液の粘性が高すぎて、塗布する際に下のレジスト膜2の膜厚を変化させてしまうという問題点が発生する。

【0032】水溶性ポリマー3としては、ポリビニルアルコールの他、ゼラチン、カゼイン、フィッシュグルー等を用いることができるが、レジスト膜2の上に塗布した際に、このレジスト膜2を溶かさないものであればこの限りではない。また、レジスト膜2からの溶媒の蒸発を妨げることができ、且つ水洗あるいは現像によって除去できるものであれば、水溶性ポリマー3でなくとも良い。

【0033】また、水溶性ポリマー3の中にCEL材料を分散させた材料を用いて、水溶性ポリマー3を除去せずに露光を行えば、CEL材料によるCEL効果と、感光剤5の濃度勾配によるCEL効果が相乗され、さらに微細なパターンの形成が可能となる。

【0034】なお、図1(D)のプロセスにおけるペークの温度であるが、80°Cから120°Cの範囲に設定した場合に、解像度としては殆ど変化がないことが実験的に確かめられている。

【0035】次に、パターン形成方法につき図1を参照して説明する。前記した如く、従来と同様にシリコン、ガラスあるいは石英等の基板1に、所定の膜厚となるよう、溶剤で希釈されたナフトキノンジアジド/ノボラック系のポジ型レジストを塗布し、レジスト膜2を形成する(A)。

【0036】次に、被覆材料として水に溶解させたPVA(ポリビニルアルコール)等の水溶性ポリマー3を、レジスト膜2の上にスピンドル法等の方法により塗布する(B)。そして、この状態でプリペークを行うことで、レジスト膜2中の後述する感光剤5が上方へと拡散し、濃度勾配が形成される(C)。その後水溶性ポリマー3を除去し、再度プリペークを行うことでレジスト膜2中の残留溶媒を除去する(D)。なお、この場合のプリペークの温度は、前記したと同様の80°Cから120°Cの範囲に設定すれば良い。

【0037】次に、前記レジストに応じた所定の照射量でレーザ光8(レーザビーム11)を照射して露光を行ない(E)、その後、前記レジストに応じた現像処理を行なう(F)。これにより、所定のパターンが形成される。

【0038】

【発明の効果】以上のように請求項1記載の発明は、基板に感光性レジストを塗布する第一の工程と、前記感光性レジストの上に水溶性ポリマーを積層する第二の工程と、前記感光性レジストと水溶性ポリマーが積層された基板をベーティングする第三の工程と、前記水溶性ポリマーを除去する第四の工程とよりなり、前記感光性レジストの感光剤に厚み方向の濃度勾配を持たせる、すなわち、感光剤の拡散性を利用して濃度勾配を形成しているので、塗布条件やベーティング温度等の厳密な条件管理が必要なくして均一な濃度勾配を容易に形成することができ、微細なパターンを精度良く形成することが可能となる。

【0039】また、同様に感光剤の拡散を利用するため、数十nm程度の薄膜にも対応することができ、光ディスクのマスタリングプロセス等にも応用が可能である。

【0040】本発明に係る請求項2記載の発明は、前記第三の工程におけるベーティング温度を80°C以上180°C以下に設定したことにより、感光剤に厚み方向の濃度勾配を容易に持たせることができ、微細パターンの形成において解像度を高めることができる。

【0041】本発明に係る請求項3記載の発明は、前記したレジスト基板の製造方法で形成されたレジスト基板としたことにより、高密度の光ディスクを得ることができ

(5) 002-148809 (P 2002-148809A)

きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るレジスト基板の製造方法における感光剤の濃度勾配形成方法を示す説明図である。

【図2】図1 (C) のプロセスにおけるレジスト膜内の様子を示す模式図である。

【図3】ライン&スペースのパターンを形成する際の露光の状態を示す説明図である。

【図4】光ディスクのマスタリングプロセスにおいて、ピット（あるいはグループ）パターンを形成する際のレ

ーザービーム露光の状態を示す説明図である。

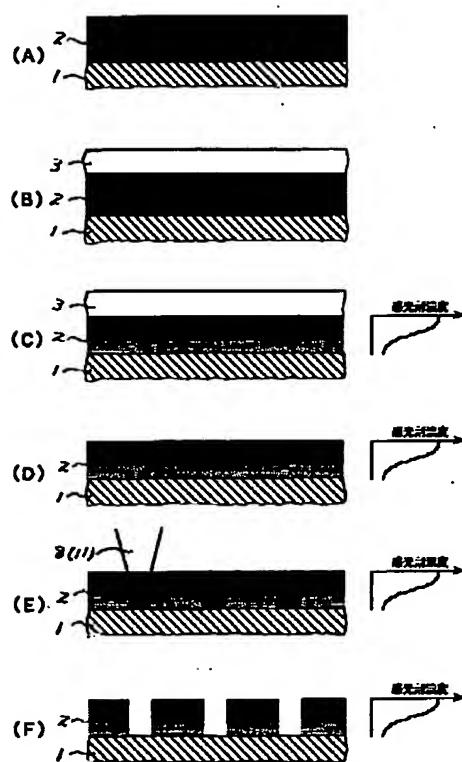
【図5】従来技術によるレジストパターン形成プロセスの流れを示す説明図である。

【符号の説明】

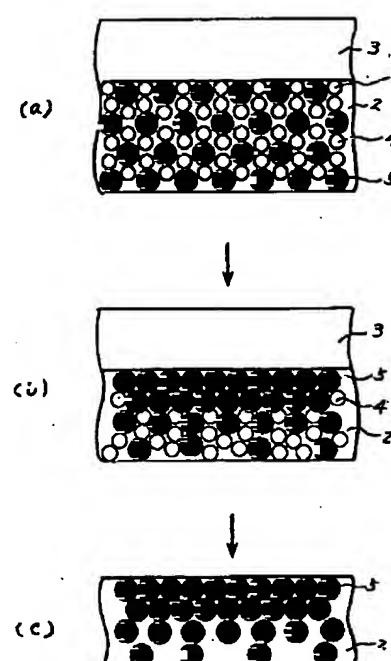
- 1 基板
- 2 感光性レジスト
- 3 被覆材料
- 5 感光剤

- 10 レジスト基板

【図1】

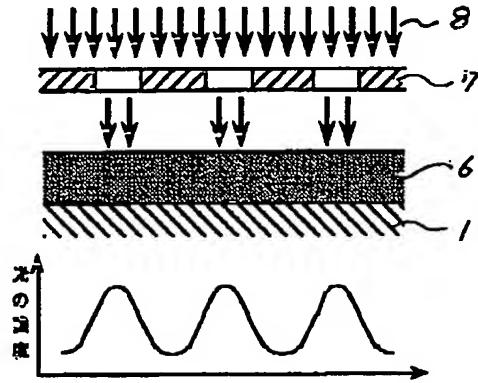


【図2】

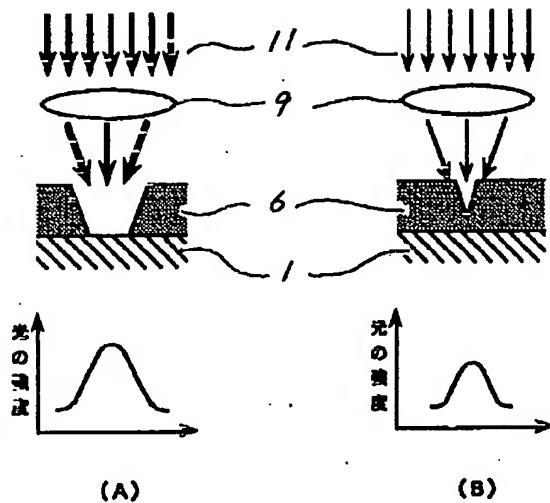


(6) 002-148809 (P 2002-148809A)

【図3】



【図4】



(7) 002-148809 (P2002-148809A)

【図5】

